

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-371962  
 (43)Date of publication of application : 24.12.1992

(51)Int.Cl.

G03G 5/06  
 C09B 57/00  
 C09B 67/50  
 G03G 5/06  
 G03G 5/06

(21)Application number : 03-148729  
 (22)Date of filing : 20.06.1991

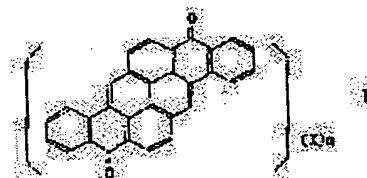
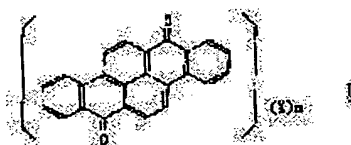
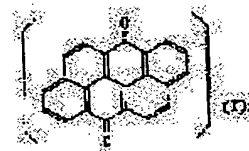
(71)Applicant : KONICA CORP  
 (72)Inventor : SUZUKI SHINICHI  
 ITAMI AKIHIKO  
 KINOSHITA AKIRA  
 WATANABE KAZUMASA

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve sensitivity for laser light and repeating property of the photosensitive material by incorporating a mixture crystal of specified titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine and a polycyclic quinone pigment.

CONSTITUTION: The electrophotographic sensitive material has a photosensitive layer containing a charge generating material and a charge transfer material on a conductive supporting body. This layer contains a mixture crystal of specified titanyl phthalocyanine and vanadyl phthalocyanine as the charge generating material, and also a polycyclic quinone pigment expressed by formulae I-III is mixed in the layer or independently incorporated into the photosensitive material. The mixture crystal shows a clear peak at  $27.2^{\circ} \pm 0.2^{\circ}$  Bragg angle  $2\theta$  for  $\text{CuK}\alpha$  specific X ray ( $1.541\text{\AA}$ ; wavelength). In formulae I-III, X is a halogen atom, nitro group, cyano group, acyl group or carboxyl group, n is an integer 0-4, and m is an integer 0-6. The mixture crystal generally means a mixture of two or more kinds of materials to form a crystal having a uniform solution phase.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-371962

(43) 公開日 平成4年(1992)12月24日

| (51) Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|---------|-----|--------|
| G 0 3 G 5/06              | 3 7 2 | 8305-2H |     |        |
| C 0 9 B 57/00             | A     | 8619-4H |     |        |
| 67/50                     |       | 7306-4H |     |        |
| G 0 3 G 5/06              | 3 7 1 | 8305-2H |     |        |
|                           | 3 7 6 | 8305-2H |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数1(全17頁)

(21) 出願番号 特願平3-148729  
(22) 出願日 平成3年(1991)6月20日

(71) 出願人 000001270  
コニカ株式会社  
東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
(72) 発明者 鈴木 真一  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内  
(72) 発明者 伊丹 明彦  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内  
(72) 発明者 木下 昭  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

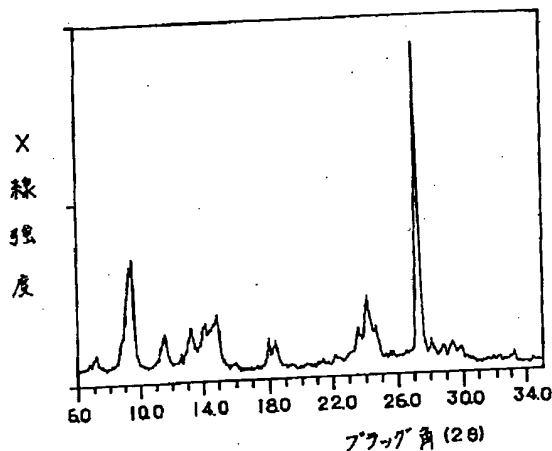
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】

【目的】 可視光から近赤外領域に亘って高感度の分光感度特性を有し、プリンタ機能と白色光を光源とする複写機能との両機能を備えた装置に適用でき、かつ繰返し特性に優れている複写プロセスの高速化に対応できるような感光体の提供。

【構成】 導電性支持体上に、電荷発生物質及び電荷輸送物質を含有する感光層を設けてなる電子写真感光体において、電荷発生物質としてCuK $\alpha$ 特性X線(波長1.541Å)に対するブラッグ角 $2\theta$ の $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ に主たる明瞭なピークを有するチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶と特定の多環キノ顔料を含有させる。



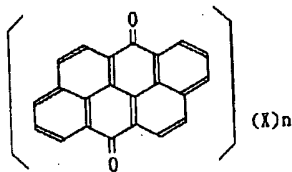
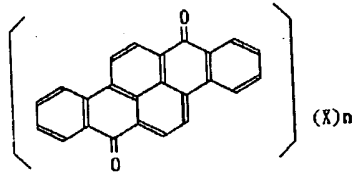
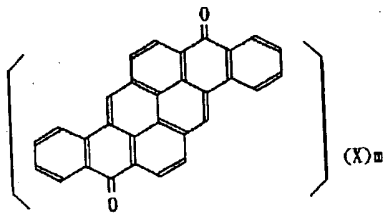
(2)

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に、電荷発生物質及び電荷輸送物質を含有する感光層を設けてなる電子写真感光体において、電荷発生物質としてCuK $\alpha$ 特性X線（波長1.541Å）に対するブラッグ角 $2\theta$ の $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ に主たる明瞭なピークを有するチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を含有し、かつ下記一般式〔Q〕で表される多環キノン顔料とを別個に又は混合して含有する層を設けた電子写真感光体。

## 【化1】

一般式〔Q<sub>1</sub>〕：一般式〔Q<sub>2</sub>〕：一般式〔Q<sub>3</sub>〕：

〔式中、Xはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アシル基又はカルボキシル基を表し、nは0～4の整数を表し、mは0～6の整数を表す。〕

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真感光体に関し、特に光導電性材料として特定の結晶型を有するチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を用い、プリンタ、複写機等に有効であって、かつ露光手段として半導体レーザー光及びLED光等を用いて像形成を行うときに好適な電子写真感光体に関する。

## 【0002】

【従来技術】 近年、光導電性材料の研究が盛んに行われ

ており、電子写真感光体をはじめとして太陽電池、イメージセンサなどの光電変換素子として応用されている。

【0003】 従来、これらの光導電性材料には主として無機系の材料が用いられ、例えば電子写真感光体においてはセレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム等の無機光導電性材料を主成分とする感光層を設けた無機感光体が広く使用されてきた。

【0004】 しかしながら、このような無機感光体は、複写機、プリンタ等の電子写真感光体として要求される光感度、熱安定性、耐湿性、耐久性等の特性において必ずしも満足できるものではなかった。例えばセレンは熱や指紋の汚れ等により結晶化するために電子写真感光体としての特性が劣化しやすい。また、硫化カドミウムを用いた電子写真感光体は耐湿性、耐久性に劣り、また、酸化亜鉛を用いた電子写真感光体も耐久性に問題がある。

【0005】 更に近年、環境問題が特に重要視されているがセレン、硫化カドミウム等の電子写真感光体は毒性の点で製造上、取扱上の制約が大きいという欠点を有している。

【0006】 このような無機光導電性材料の欠点を改善するために種々の有機光導電性材料が注目されるようになり、電子写真感光体の感光層等に使用することが試みられるなど近年活発に研究が行われている。例えば特公昭50-10496号にはポリビニルカルバゾールとトリニトロフルオレノンを含む感光層を有する有機感光体が記載されている。しかしながらこの感光体は感度及び耐久性において十分なものではない。そのためキャリア発生機能とキャリア輸送機能を異なる物質に個別に分担させた機能分離型の電子写真感光体が開発された。

【0007】 このような電子写真感光体においては、材料を広い範囲で選択できるので任意の特性を得やすく、そのため高感度、高耐久の優れた有機感光体が得られることが期待されている。このような機能分離型の電子写真感光体のキャリア発生物質及びキャリア輸送物質として種々の有機化合物が提案されているが、特にキャリア発生物質は感光体の基本的な特性を支配する重要な機能を担っている。そのキャリア発生物質としてはこれまでジプロムアンスアンスロンに代表される多環キノン化合物、ピリリウム化合物及びピリリウム化合物の共晶錯体、スクエアリウム化合物、フタロシアニン化合物、アゾ化合物などの光導電性物質が実用化されてきた。

【0008】 更に電子写真感光体により高い感度を与えるためには高いキャリア発生効率を持つキャリア発生物質も必要である。この点について近年、フタロシアニン化合物は優れた光導電材料として注目され、活発に研究が行われている。

【0009】 フタロシアニン化合物は中心金属の種類や結晶型の違いによりスペクトルや光導電性などの各種特性が変化することが知られている。例えば、銅フタロシ

アニンには $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\epsilon$ 型の結晶型が存在し、これらの結晶型が異なることにより電子写真特性に大きな差があることが報告されている(澤田 学、「染料と薬品」、24(6)、122(1979))。

【0010】また、近年特にチタニルフタロシアニンが注目されているが、チタニルフタロシアニンについてもA、B、C、Y型と呼ばれる4つの主な結晶型が報告されている。しかしながら特開昭62-67094号のA型、特開昭61-239248号記載のB型、特開昭62-256865号記載のC型チタニルフタロシアニンは帯電性、電子写真感度ともに未だ不十分な点がある。また最近発表されたY型チタニルフタロシアニン(織田ら、「電子写真学会誌」、29(3)、250、(1990))は高感度であるが帯電性に関してはまだ不十分な点もあり、帯電性が良好でかつ高感度なキャリア発生物質の開発が望まれている。

【0011】また、バナジルフタロシアニンについても数多くの報告が有るが感光体としては例えば特開平1-217074号に記載されて有るチタニルフタロシアニンのB型結晶に相当する結晶型や特開平1-204968号に記載のA型に相当する結晶型を含んだ感光体が開示されている。しかしこれらの結晶型では十分な感度は得られない。更に特開平1-268763号にはチタニルフタロシアニンの特開昭62-67094号の比較例に記載されてある結晶型と類似のブラッグ角 $2\theta$ の $27.2^\circ$ にピークを有する結晶型が記載されているが、この結晶型も感度の点で不十分である。これはバナジルフタロシアニンもチタニルフタロシアニンと同様、単に $27.2^\circ$ にピークを有する結晶は三次元的な結晶配列を考えると $9.5^\circ$ に明瞭なピークを有する高感度のチタニルフタロシアニンのY型結晶の結晶配列とは異なっているためである。このようにバナジルフタロシアニンについても高感度な特性の得られる結晶型は報告されていないのが現状である。

【0012】また、近年単一のフタロシアニンだけでなく複数のフタロシアニンを用いて特定の結晶配列を形成させるというフタロシアニンの混晶が報告されている。この混晶は単なる複数のフタロシアニンの混合とは異なり、混晶を形成することによって単一のフタロシアニンとは異なった特性を得られるという利点がある。このフタロシアニンの混晶の例としては例えば特開平2-84661号には2種以上のフタロシアニンを気相状態を経て基盤上に再凝集させるフタロシアニンの共蒸着による混晶の形成が開示されている。しかしながらこれに開示されている結晶型の銅フタロシアニンと無金属フタロシアニンの混晶やチタニルフタロシアニンと無金属フタロシアニンの混晶は感度が低いという問題がある。

【0013】また特開平2-70763号に記載されている蒸着によるチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶はチタニルフタロシアニンのA型及びB型に相当する結晶型を示している。しかしながらこれらの結晶型では感度の点で不十分である。このように混晶にお

いても要求される特性を満足するためには混晶を構成するフタロシアニンの種類や結晶型の選択が重要である。そのためには材料の選択だけではなく特定の結晶型を得るための結晶制御技術も重要で現在知られている蒸着による混晶の形成方法以外の結晶変換技術の開発も望まれている。しかし、このような長波長域に高感度を有する電子写真感光体は、中波長域から短波長域での光感度が十分ではなく、白色光源等を光源とする複写機能には対応できなかった。

【0014】可視光用電子写真感光体及び半導体レーザー光用電子写真感光体は、それぞれ単独では比較的良好な性能が得られているが、短波長域から長波長域まで幅広く感度を有する感光体が求められている。

【0015】

【発明の目的】本発明の目的は、可視光から近赤外領域に亘って高感度の分光感度特性を有し、プリンタ機能と白色光を光源とする複写機能との両機能を備えた装置に適用でき、かつ繰返し特性に優れている複写プロセスの高速化に対応できるような感光体を提供することである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、導電性支持体上に、電荷発生物質及び電荷輸送物質を含有する感光層を設けてなる電子写真感光体において、電荷発生物質としてCuK $\alpha$ 特性X線(波長1.541Å)に対するブラッグ角 $2\theta$ の $27.2^\circ \pm 0.2^\circ$ に主たる明瞭なピークを有するチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶を含有し、かつ下記一般式〔Q〕で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体によって達成される。

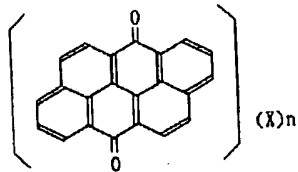
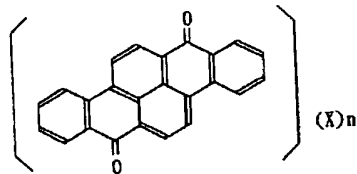
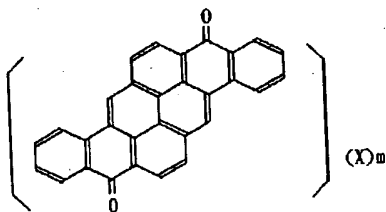
【0017】

〔化2〕

(4)

6

5

一般式〔Q<sub>1</sub>〕:一般式〔Q<sub>2</sub>〕:一般式〔Q<sub>3</sub>〕:

【0018】前記一般式群中、Xはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アシル基又はカルボキシル基を表し、nは0~4の整数を表し、mは0~6の整数を表す。

【0019】以下、本発明を詳細に説明する。

【0020】本発明に用いられるフタロシアニンの混晶について、まず混晶とは一般に2種またはそれ以上の物質が混合し、均一な溶相となった結晶をつくる場合、その結晶のことをいうが、明礬類に見られるような同形の塩や結晶格子が類似、或いは原子半径のあまり変わらない金属間においては混晶が形成されることが知られている。

【0021】本発明の結晶型をとるフタロシアニンの混晶についても良く似た傾向が見られ、チタニルフタロシアニンと比較類似の構造のものが混晶を形成しやすい傾向が見られた。チタニルフタロシアニンはW. Hillerらによって結晶構造解析がなされており(Z. Kristallogr., 159, 173 (1982))、その構造はTi=Oがフタロシアニン環の共役平面に対して上方に突き出たような構造をしている。

【0022】このチタニルフタロシアニンに対して例えば平面構造を有する無金属フタロシアニンとの間では結晶純度の高い本発明の結晶型の混晶を得るのは困難で、本発明の結晶型に他の結晶が混入してくるなどの問題が

生じ、性能低下の原因となりやすい。一方、バナジルフタロシアニンにおいても結晶構造解析がなされており(R. Ziolo et al., J. Chem. Soc. Dalton, 2300 (1980))、チタニルフタロシアニンとはTi=O結合とV=O結合にわずかに違いはあるものの良く似た立体構造をとっていることが報告されている。したがって、バナジルフタロシアニンはチタニルフタロシアニンと混晶を形成するのに有利な立体構造を有していると考えられ、実際にバナジルフタロシアニンにおいて他のいくつかのフタロシアニンとは異なり、本発明の結晶型の混晶を得ることができた。

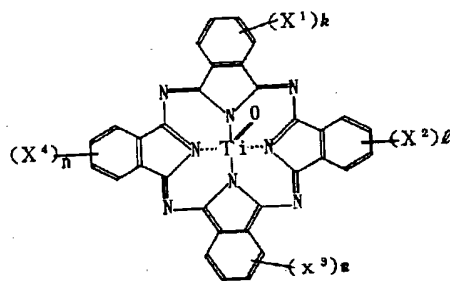
【0023】本発明のチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶の結晶型はCuK $\alpha$ の特性X線(波長1.541Å)に対するブラッグ角2 $\theta$ の27.2° $\pm$ 0.2°に主たる明瞭なピークを有しているものはすべて含まれるが、なかでも27.2° $\pm$ 0.2°以外にも9.6° $\pm$ 0.2°或いは9.0° $\pm$ 0.2°に明瞭なピークを有している結晶型が望ましい。更には9.6° $\pm$ 0.2°及び27.2° $\pm$ 0.2°に明瞭なピークを有するような結晶型が最も望ましい。

【0024】本発明で用いられるチタニルフタロシアニン(TiOPc)は次の一般式(1)で表される。

【0025】

【化3】

一般式(1)

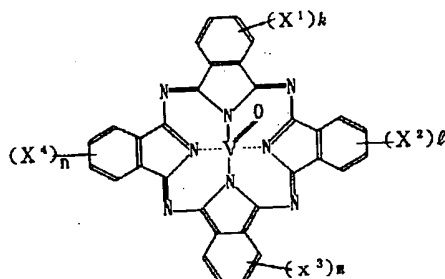


【0026】但し、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、X<sup>4</sup>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、或いはアルコキシ基、アリーロキシ基を表し、k、l、m、nは0~4の整数を表す。また、本発明で用いられるバナジルフタロシアニン(VOPc)は次の一般式(II)で表される。

【0027】

【化4】

一般式〔Ⅱ〕



【0028】但し、 $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$ ,  $X^4$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、或いはアルコキシ基、アリールオキシ基を表し、 $k$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $n$ は0~4の整数を表す。X線回折スペクトルは次の条件で測定され、ここでいうピークとはノイズとは異なった明瞭な鋭角の突出部\*

\*のことである。

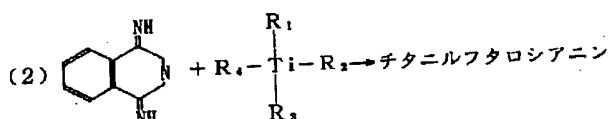
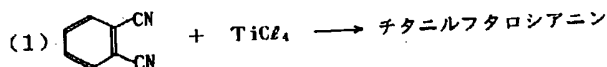
【0029】

|        |       |      |
|--------|-------|------|
| X線管球   | Cu    |      |
| 電圧     | 40.0  | KV   |
| 電流     | 100   | mA   |
| スタート角度 | 6.00  | deg. |
| ストップ角度 | 35.00 | deg. |
| ステップ角度 | 0.020 | deg. |
| 測定時間   | 0.50  | sec. |

10 本発明に用いられるチタニルフタロシアニンの合成には種々の方法を用いることができるが、代表的には次の反応式(1)或いは(2)に従って合成することができる。

【0030】

【化5】



【0031】式中、 $R^1 \sim R^4$ は脱離基を表す。

【0032】又、本発明に用いられるバナジルフタロシアニンはチタニルフタロシアニンと同様にo-フタロニトリルや1,3-ジイミノイソインドリンと五酸化バナジウム、アセチルアセトンバナジウムに代表されるバナジウム試薬を1-クロルナフタレン等の不活性溶媒中で反応させることにより得ることができる。

【0033】上記のようにして得られたチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶の形成は従来技術としては共蒸着の方法のみが知られているにすぎなかったが、発明者らによる詳細な検討の結果、そのほかにも溶媒中に均一に溶解させた後析出させる方法、或いは固体状態にて混合後、ミリング等の前刀断力を付与する方法などによっても混晶の形成が可能であることが判った。

【0034】具体的には再結晶、再沈澱、アッシドベースト処理、或いは乾式または湿式によるミリングによる方法などが挙げられるが、このような混晶の形成法の確立により本発明の結晶型を得るに至った。しかしながら混晶を形成させる方法はこれらの方法に限定されるものではない。

【0035】次に本発明に用いられる結晶型のチタニルフタロシアニン-バナジルフタロシアニン混晶を得る方法を例示的に示す。例えば通常のアッシドベースト処理により任意の結晶型のチタニルフタロシアニン及びバナジルフタロシアニンを濃硫酸に溶解し、その硫酸溶液を

水にあけて析出した結晶を濾取する方法、或いは任意の結晶型のチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンを混合し、その混合物をミリング等の機械的な力により粉碎する方法などによってチタニルフタロシアニン-バナジルフタロシアニンより構成されるアモルファス結晶が得られる。ここでアッシドベースト処理によりアモルファス化を行う場合は一般的な条件にて達成され、フタロシアニンに対する濃硫酸の重量比は特に限定されないが、5倍から200倍程度が望ましい。また、濃硫酸に対する水あけに用いる水の量は重量比で通常、5倍から100倍程度が望ましい。更に、フタロシアニンを濃硫酸に溶解する温度は5℃以下、水あけ温度は通常0℃以上50℃以下が望ましい。

【0036】次いでこのアモルファス結晶を特定の有機溶媒で処理することによって本発明に用いられる結晶型を得ることができる。用いられる有機溶媒としては炭化水素系溶媒、芳香族系溶媒、ハロゲン系溶媒、アルコール、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、有機酸、有機アミン類、複素環化合物などが挙げられるが、必要に応じてスルホン酸やトリクロル酢酸等の酸を添加してもよい。一方、アモルファス結晶の状態は水分を含んだウェットベーストの状態或いは水分を含んでいない乾燥状態のものどちらも用いることができるが、これは処理する有機溶媒の種類や目的によって選択する事ができる。さらにこの溶媒処理においては必要に応じて加熱あるいはミリング処理等の操作を行うことができる。またこの

9  
 ような有機溶媒処理は必要に応じて繰返し行ってもかまわない。しかしながら結晶変換の方法は必ずしもこのような方法に限定されるものではない。

【0037】本発明のチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶におけるチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの組成比は両方のフタロシアニンが存在していれば特に限定されないが、チタニルフタロシアニンの存在比は50%以上が望ましい。さらに望ましくはチタニルフタロシアニンの存在比が80%以上である。さらにはチタニルフタロシアニンの存在比が90%以上が最も望ましい。ここでいう存在比とは全重量に\*

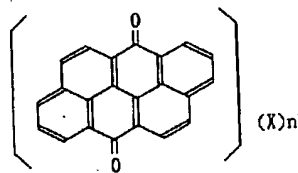
\*対しての含有されているチタニルフタロシアニンの重量比を表す。

【0038】次に本発明に係る多環キノン系化合物（以後多環〔Q〕と表示する）としては、下記一般式〔Q<sub>1</sub>〕で示されるアントアントロン系顔料、下記一般式〔Q<sub>2</sub>〕で示されるジベンズピレンキノン系顔料及び下記一般式〔Q<sub>3</sub>〕で示されるピラントロン系顔料から選ばれる少なくとも一種を挙げることができるが、特に一般式〔Q<sub>1</sub>〕が好ましい。

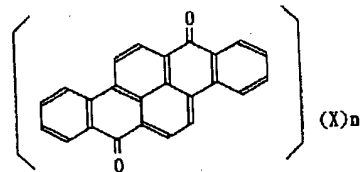
【0039】

〔化6〕

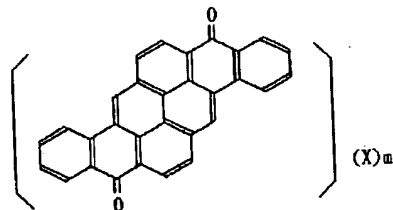
一般式〔Q<sub>1</sub>〕：



一般式〔Q<sub>2</sub>〕：



一般式〔Q<sub>3</sub>〕：



【0040】式中、Xはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アシル基又はカルボキシシル基を表し、nは0~4の整数を表し、mは0~6の整数を表す。

【0041】一般式〔Q<sub>1</sub>〕で示されるアントアントロ

ン系顔料の具体的化合物を挙げると次の通りである。

【0042】

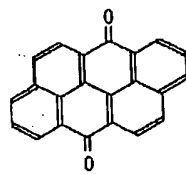
〔化7〕

(7)

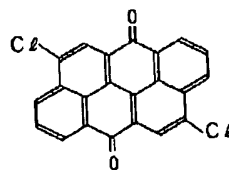
12

11

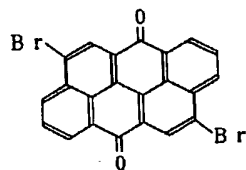
[Q<sub>1</sub>-1]



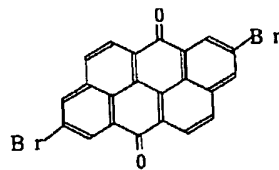
[Q<sub>1</sub>-2]



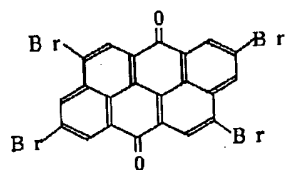
[Q<sub>1</sub>-3]



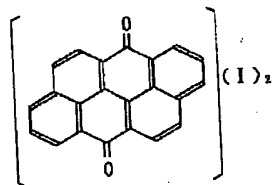
[Q<sub>1</sub>-4]



[Q<sub>1</sub>-5]



[Q<sub>1</sub>-6]



[化8]

[0043]

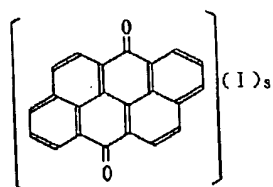


(8)

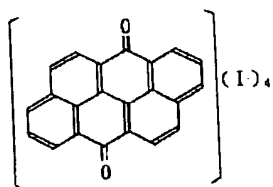
14

13

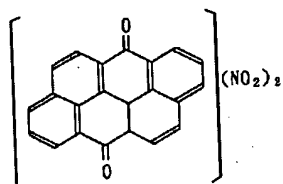
[Q<sub>1</sub>-7]



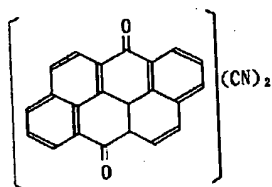
[Q<sub>1</sub>-8]



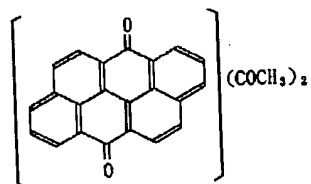
[Q<sub>1</sub>-9]



[Q<sub>1</sub>-10]



[Q<sub>1</sub>-11]



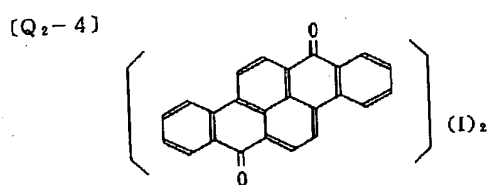
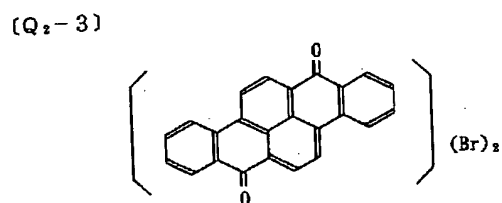
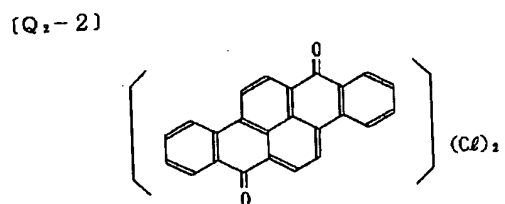
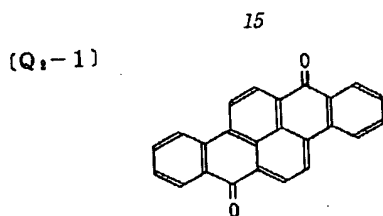
【0044】一般式〔Q<sub>2</sub>〕で示されるジベンズピレンキノン系顔料の具体的化合物例を挙げると次の通りである。

【0045】

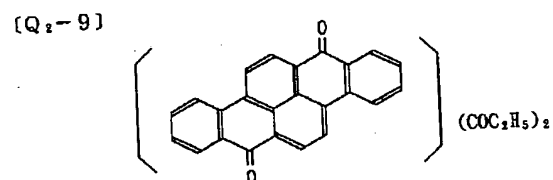
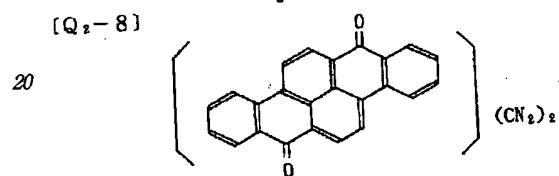
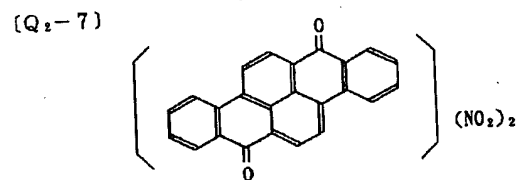
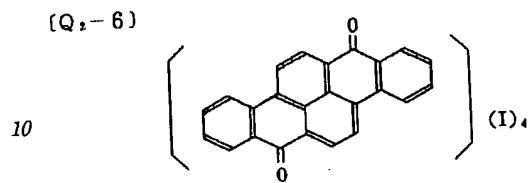
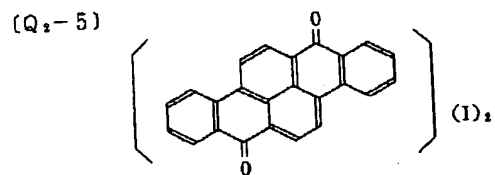
【化9】

30

(9)



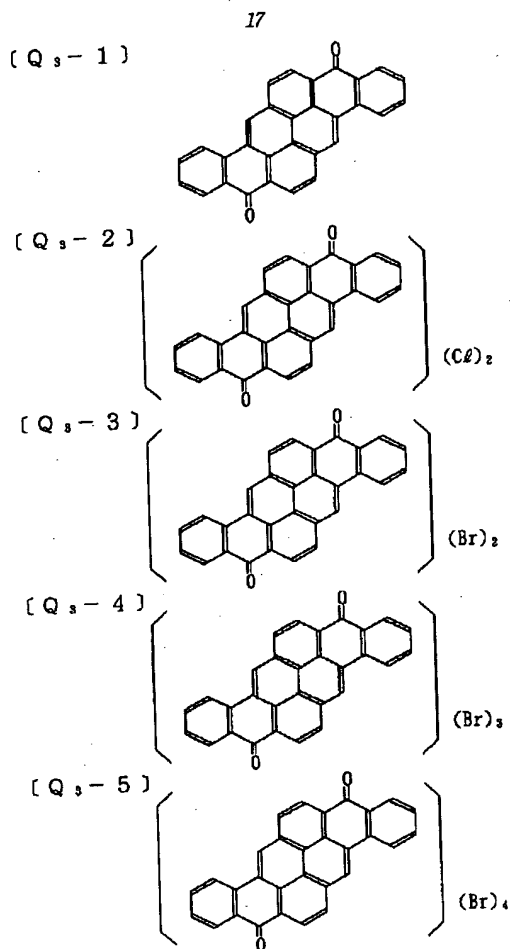
【0046】  
【化10】



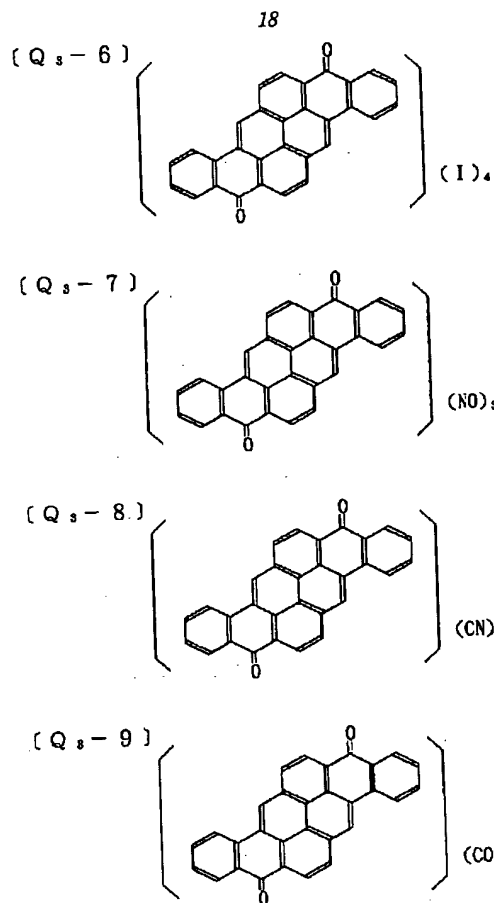
30 【0047】一般式〔Q<sub>3</sub>〕で示されるピラントロン系  
顔料の具体的化合物例を挙げると次の通りである。

【0048】  
【化11】

(10)



[0049]  
【化12】



30 【0050】本発明に係る多環〔Q〕は450nm～600nmの領域で感度が高く、本発明に用いるTiOPcとVOPcの混晶の低感度スペクトル領域の感度を補うものであり、かつ帯電電位、残留電位などについての繰返し特性が著しく安定であるという特徴を有する。

【0051】このような異種のキャリア発生物質の併用は必ずしも一律的な選択手段があるというものでもなく、本発明においても数多くの化合物の中から実験の積み重ねによって前記TiOPcとVOPcの混晶と多環〔Q〕の組合せを決定したものである。

40 【0052】本発明のこの組合せによって長波長から短波長まで広いスペクトル領域に高感度を保持でき、なおかつ繰返し使用時も電位の履歴を小さくできた。これによれば、可視域で主たる分光感度が必要な複写機（例えば蛍光灯、ハロゲンランプ、キセノンランプ等の画像信号-アナログ信号）として好適となり、かつ可視光領域中の長波長側あるいは赤外域で主たる分光感度が必要なプリンタ（例えば発光ダイオード、He-Neレーザ等の気体レーザ、半導体レーザ等の画像信号-デジタル信号）として好適となる。この意味で、アナログ/デジタルの両方式を夫々実現できる。

50 【0053】次に本発明に用いられるキャリア輸送物質

としては、特に制限はないが、例えばオキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、イミダゾロン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビスイミダゾリジン誘導体、スチリル化合物、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン誘導体、アミン誘導体、オキサゾロン誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、キナゾリン誘導体、ベンゾフラン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、アミノスチルベン誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリ-1-ビニルピレン、ポリ-9-ビニルアントラセン等から選ばれた1種又は2種以上が例示される。

【0054】キャリア発生層或はキャリア輸送層の形成に用いられるバインダ樹脂は任意のものを用いることができるが、疎水性で、かつ誘電率が高く、電気絶縁性のフィルム形成性高分子重合体で、かつ熱硬化性樹脂であることが好ましい。

【0055】熱硬化性樹脂としては縮重合型と付加重合型がある。

【0056】縮重合型には、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、メラミン-フェノール樹脂、グアニミン樹脂及びシリコン樹脂等があり、又付加重合型には、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂及びポリブタジエン樹脂等がある。

【0057】尚、性能を損ねる範囲でその他の樹脂を用いてもよい。

【0058】例えば次のものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0059】ポリカーボネート、メタクリル酸樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、シリコン-アルキッド樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、スチレン-アルキッド樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルブチラール、ポリビニルフォルマール。

【0060】これらのバインダ樹脂は、単独であるいは2種類以上の混合物として用いることができる。

【0061】本発明に係る感光層には、オゾン劣化防止の目的で酸化防止剤を添加することができる。酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、パラフェニレンジアミン、アリールアルカン、ヒドロキノン、スピロクロマン、スピロインダノン及びそれらの誘導体、有機硫黄化合物、有機燐化合物等が挙げられる。

【0062】これらの具体的化合物としては、特開昭63-14153号、同63-18355号、同63-44662号、同63-50848号、同63-50849号、同63-58455号、同63-71856号、同63-

-71857号及び同63-146046号に記載がある。

【0063】キャリア発生層には感度の向上、残留電位及至反復使用時の疲労低減等を目的として、一種又は二種以上の電子受容性物質を含有せしめることができる。

【0064】電子受容性物質の添加量は、重量比でキャリア発生物質：電子受容性物質=100：(0.01~200)、好ましくは100：(0.1~100)である。

【0065】電子受容性物質はキャリア輸送層に添加してもよい。かかる層への電子受容性物質の添加量は重量比でキャリア輸送物質：電子受容性物質=100：(0.01~100)、好ましくは100：(0.1~50)である。

【0066】電子受容性物質の具体例は、特開昭63-168656号等に記載されている。

【0067】また本発明の感光体には、その他、必要により感光層を保護する目的で紫外線吸収剤等を含有させてもよく、又感色性補正の染料を含有させてもよい。

【0068】本発明の感光体は支持体上に、キャリア発生層、キャリア輸送層、更に必要に応じ、保護層、中間層、バリア層、接着層等の補助層が積層されてもよい。

【0069】キャリア発生層については、下記方法が適宜用いられる。

【0070】1) キャリア発生物質を適当な溶媒に溶解した溶液を、あるいは必要に応じてバインダ樹脂を加え混合溶解した溶液を塗布する方法。

【0071】2) キャリア発生物質をボールミル、ホモミキサ等によって分散媒中で微細粒子（好ましくは粒径5 $\mu$ m以下、更に好ましくは1 $\mu$ m以下）とし、必要に応じてバインダ樹脂を加え混合分散した分散液を塗布する方法。

【0072】キャリア発生層の形成に使用される溶媒あるいは分散媒としては、ブチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、イソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。

【0073】また、キャリア輸送層は上記キャリア発生層と同様にして形成することができる。

【0074】感光体に用いられる導電性支持体としては、合金を含めた金属板、金属ドラム又は導電性ポリマー、酸化インジウム等の導電性化合物や合金を含めたアルミニウム、パラジウム、金等の金属薄層を塗布、蒸着あるいはラミネートして、導電性化された紙、プラスチックフィルム等が挙げられる。接着層あるいはバリア層

などの中間層としては、前記バインダ樹脂として用いられる高分子重合体のほか、ポリビニルアルコール、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの有機高分子物質又は酸化アルミニウムなどが用いられる。

【0075】次に本発明の感光体の具体的構成について述べる。

【0076】図1及び図2は夫々本発明の感光体の態様の断面図である。

【0077】図1はキャリア輸送層(CTL)がキャリア発生層(CGL)の上に積層された態様であって負帯電用感光体として好ましい態様であり、図2はその逆にCTLの上にCGLが積層された態様であって正帯電用感光体として好ましい態様である。

【0078】更に本発明においては、キャリア発生物質(CGM)としてTiOPc-VOPcの混晶と多環キノン顔料の2種を用いるので、夫々別層のCGLとする態様が可能である。

【0079】図1(a)において、1は支持体、2はCGLでありかつ上下2層のCGL2A及び2Bからなる。3はキャリア輸送物質(CTM)を含むCTLである。又図2の場合も同様の構成が可能であり、図1と同記号は同意味の層である。

【0080】CGLに2層構成を採る場合、イオン化ポテンシャル或はCTLのエネルギー注入バリアに原因すると思われるが、図1の負帯電用にはCTLに接するCGL2AにTiOPc-VOPcの混晶を、支持体に接するCGL2Bに多環キノン顔料を振当てるのが好ましい。又、図2の正帯電用の場合にもCTLに接する下層のCGL2BにTiOPc-VOPcの混晶を、上層のCGL2Aに多環キノン顔料を振当てるとう性能が良好となる。

【0081】本発明の感光体の層構成は前記図1(a)、図2(a)に限らず種々の態様が可能である。

【0082】図1において、同図(b)の4はTiOPc-VOPcの混晶及び多環キノン顔料で混成されたCGLであり、同図(c)の5はTiOPc-VOPcの混晶又は多環キノン顔料のいずれか一方がCTMと混成されたキャリア発生・輸送複合層(CGTL)であり、更に同図(d)の7は二種のCGMとCTMで混成されたCGTLである。

【0083】図2に示される正帯電用の場合にも同様の構成を与えることができる。

【0084】本発明においては補助層が活用されてもよく、図1において、保護層8、バリア層(又は接着層)9、中間層10を設けた態様例を示した。図2の場合も同様である。

【0085】前記CGLにおいて、CGMとバインダとの重量比は好ましくは100:0~1000がよい。CGMの含有割合がこれより少ないと光感度が低く、残留電位の増加を招き、又これより多いと暗減衰及び受容電位が低下する。

【0086】図1、図2において、下側CGL2Bの膜

層は0.01~10 $\mu$ m(更には0.05~1 $\mu$ m)とするのが好ましく、上側CGL2Aの膜厚は0.01~10 $\mu$ m(更には0.5~5 $\mu$ m)とするのが好ましい。

【0087】又CTLにおいて、CTMはCTL中のバインダ樹脂100重量部(wtと表記)当たり20~200wtが好ましく、特に好ましくは30~150wtである。

【0088】又、形成されるCTLの厚さは、好ましくは5~50 $\mu$ m、特に好ましくは5~30 $\mu$ mである。

【0089】

【実施例】

チタニルフタロシアニンの合成

1,3-ジイミノイソインドリン29.2gとo-ジクロルベンゼン200ml及びチタニウムテトラ-n-ブトキシドシド20.4gを混合し、窒素気流下にて3時間還流させた。放冷して室温に戻した後析出した結晶を濾取し、o-ジクロルベンゼンで洗浄し、更にメタノールで洗浄した。更に得られた結晶を2%塩酸水溶液中室温にて数回攪拌洗浄し、さらに脱イオン水で数回洗浄を繰返した。

【0090】その後メタノールで洗浄後、乾燥して青紫色のチタニルフタロシアニン結晶24.2gを得た。

【0091】バナジルフタロシアニンの合成

1,3-ジイミノイソインドリン29.2gとo-ジクロルベンゼン200ml及びバナジルアセチルアセトナート8gを混合し、窒素気流下にて5時間還流させた。その後放冷して室温に戻した後析出した結晶を濾取し、o-ジクロルベンゼンで洗浄し、更にメタノールで洗浄した。更に得られた結晶を2%塩酸水溶液中室温にて数回攪拌洗浄し、さらに脱イオン水で数回洗浄を繰返した。乾燥後この結晶を1-クロルナフタレンで再結晶して紫色のバナジルフタロシアニン結晶18.9gを得た。

【0092】合成例1

チタニルフタロシアニン4g及びバナジルフタロシアニン1gを氷冷下250gの96%硫酸に溶解し、この硫酸溶液を5lの水にあげて析出したアモルファス状態のウエットペーストを濾取した。更にこのウエットペーストとo-ジクロルベンゼンで50gを混合し、50℃の温度で2時間攪拌した。この反応液をメタノールで希釈後濾過し、更に得られた結晶をメタノールで数回洗浄して青色結晶を得た。

【0093】この結晶は図3に示すようにブラッグ角 $2\theta$ の9.6°及び27.2°にピークを有する本発明のチタニルフタロシアニンとバナジルフタロシアニンの混晶であることが判った。

【0094】合成例2

合成例1ウエットペーストを乾燥して得られた粉末5g及びp-トルエンスルホン酸25gを混合し、更に酢酸500mlを加えて5時間加熱還流した。反応物を濾取した後、濾液が完全に中性になるまで水洗を数回繰返した。更にメタノール中で30分間攪拌した後、濾過、乾燥して青色結晶を得た。この結晶は図4に示すようにブラッグ角2

$\theta$ の9.0°及び27.2°にピークを有するチタニルフタロシアンとバナジルフタロシアニンの混晶であることが判った。

#### 【0095】合成例3

チタニルフタロシアン4g及びバナジルフタロシアン1gを氷冷下250gの96%硫酸に溶解し、この硫酸溶液を5lの水にあけて析出したアモルファス状態のウエットペーストを濾取した。このウエットペーストをとってメタノール250ml中にて24時間ミリング処理を行った。その後、結晶を濾過、乾燥して青紫色の結晶を得た。

【0096】この結晶のX線回折スペクトルは図5に示すようにブラッグ角 $2\theta$ の27.2°に明瞭なピークを有するが、その他はブロードになっており明瞭なピークは観測されなかった。

#### 【0097】合成例4

合成例1においてチタニルフタロシアン2.5g及びバナジルフタロシアン2.5gを用いた他は合成例1と同様にして青色結晶を得た。この結晶は図6に示すようにブラ

#### a. 下引層(OCCL)塗料

|                               |        |
|-------------------------------|--------|
| ポリアミド樹脂(ラッカマイト-5003, 大日本インキ製) | 25g    |
| メタノール                         | 1000ml |

混合溶解し、アルミニウム基体上に膜厚0.5 $\mu$ mに塗布した。

#### ※【0102】

#### b. CGL塗料

|                                |        |
|--------------------------------|--------|
| CGM(表1 揭示化合物)                  | 20g    |
| シリコーン樹脂(固形分) (KR5240; 信越シリコン製) | 20g    |
| 酢酸イソプロピル                       | 1000ml |

サンドグラインダで1000rpm; 2hr混合し、膜厚0.30 $\mu$ m★塗布した。  
5 $\mu$ m(但し2層構成CGLの場合は各層0.25 $\mu$ m宛)に★

#### 【0103】

#### c. CTL塗料

|                               |        |
|-------------------------------|--------|
| CTM(表1 揭示化合物)                 | 13g    |
| ポリカーボネート(ユーピロンZ-200; 三菱瓦斯化学製) | 22g    |
| 1,2-ジクロロエタン                   | 1000ml |

混合、溶解し、20 $\mu$ m膜厚に塗布した。

【0104】尚、表1、表2に記号で揭示したCGM、CTMは下記の通りである。

#### 【0105】

#### 【化13】

\* ッグ角 $2\theta$ の9.6°及び27.2°にピークを有していた。

#### 【0098】比較合成例1

合成例1のウエットペーストを乾燥して得られた粉末2gを1-クロロナフタレンにより再結晶した。得られた結晶は図7に示すようにブラッグ角 $2\theta$ の9.2°、10.5°、13.1°、15.0°、26.2°、27.1°にピークを有するチタニルフタロシアンとバナジルフタロシアニンの混晶のA型結晶であることが判った。

#### 【0099】比較合成例2

10 合成例1のウエットペーストを乾燥して得られた粉末2gを150mlの1,1,2,2-テトラクロロエタン中で加熱還流して図8のようなブラッグ角 $2\theta$ の7.5°及び28.6°にピークを有するチタニルフタロシアンとバナジルフタロシアニンの混晶のB型結晶を得た。

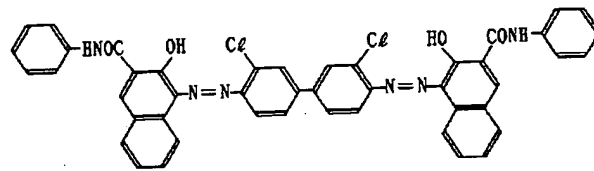
【0100】感光体試料の作成要件は下記の通りであり、その要件を総括して表1に掲げた。

#### 【0101】【A】感光体構成層塗料の調合

(1) 実施例1~20並びに比較例(1)及び(2)

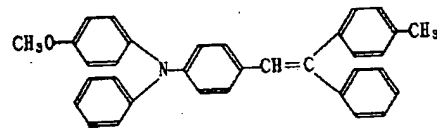
25

CGM-A

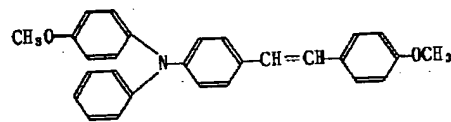


26

CTM-X



Y



【0106】

【表1】

CGL混合単層系

|        | CGL<br>構成 | CGM1<br>化合物 | CGM2<br>化合物       | CGM1/CGM2<br>重量比 | CTM<br>化合物 | 白色光: E <sub>1/2</sub><br>(lux·sec) | 780nm: E <sub>1/2</sub><br>(Vcm <sup>2</sup> /erg) | ΔV <sub>H</sub>   <sup>0→100</sup><br>(V) |
|--------|-----------|-------------|-------------------|------------------|------------|------------------------------------|--|---|
| 実施例 1  | I         | 合成例1        | Q <sub>1</sub> -4 | 100/100          | X          | 0.63                               | 180  | 5   |
| 2      | I         | 合成例2        | Q <sub>1</sub> -4 | 100/100          | X          | 0.72                               | 170  | 10  |
| 3      | I         | 合成例3        | Q <sub>1</sub> -4 | 100/100          | X          | 0.87                               | 125  | 10  |
| 4      | I         | 合成例4        | Q <sub>1</sub> -4 | 100/100          | X          | 0.75                               | 165  | 10  |
| 5      | I         | 合成例1        | Q <sub>2</sub> -7 | 100/100          | X          | 1.10                               | 160  | 5   |
| 6      | I         | "           | Q <sub>3</sub> -5 | 100/100          | X          | 1.15                               | 155  | 20  |
| 7      | I         | "           | Q <sub>1</sub> -4 | 100/50           | X          | 0.72                               | 165  | 10  |
| 8      | I         | "           | Q <sub>1</sub> -4 | 50/100           | X          | 0.83                               | 130  | 15  |
| 比較例(1) | I         | —           | Q <sub>1</sub> -4 | —/100            | X          | 3.05                               | 感度なし   | 5   |
| (2)    | I         | 比較合成例1      | Q <sub>1</sub> -4 | 100/100          | X          | 1.82                               | 65   | 40  |

【0107】

【表2】

## CGL2層系

|        | CGL<br>構成 | CGM1<br>化合物 | CGM2<br>化合物       | CTM<br>化合物 | 白色光: $E_{1/2}$<br>(lux·sec) | 780nm: $E_{1/2}$<br>(Vcm <sup>2</sup> /erg) | $ \Delta V_H _{0 \rightarrow 100}$<br>(V) |
|--------|-----------|-------------|-------------------|------------|-----------------------------|---|---|
| 実施例9   | II-1      | 合成例1        | Q <sub>1</sub> -4 | Y          | 0.57                        | 185   | 5   |
| 10     | II-1      | 合成例2        | Q <sub>1</sub> -4 | Y          | 0.69                        | 175   | 5   |
| 11     | II-1      | 合成例3        | Q <sub>1</sub> -4 | Y          | 0.84                        | 130   | 10  |
| 12     | II-1      | 合成例4        | Q <sub>1</sub> -4 | Y          | 0.71                        | 170   | 15  |
| 13     | II-2      | 合成例1        | Q <sub>1</sub> -4 | Y          | 0.72                        | 165   | 5   |
| 14     | II-2      | 合成例1        | Q <sub>3</sub> -5 | Y          | 1.24                        | 150   | 10  |
| 15     | III-1     | 合成例1        | Q <sub>1</sub> -4 | Y          | 0.66                        | 170   | 15  |
| 16     | III-1     | 合成例1        | Q <sub>1</sub> -4 | Y          | 0.68                        | 170   | 5   |
|        |           |             |                   |            |                             |   |   |
| 比較例(3) | II-1      | 比較合成例2      | A                 | Y          | 3.12                        | 45  | 35  |
| (4)    | II-1      | 合成例1        | A                 | Y          | 2.85                        | 135   | 60  |

【0108】(B) 感光体構成層の積層順位

構成I CGM混成系(図1(b)タイプ)

構成II CGM2層分離系(図1(a)タイプ)

II 1; TiOPc-VOPcの混晶層CTL隣接

II 2; 多環キノン顔料層-CTL隣接

構成III CGM2層の分離系(図2(a)タイプ)

III 1; TiOPc-VOPcの混晶層CTL隣接

III 2; 多環キノン顔料層-CTL隣接

(C) 塗料方法

UCL ディップコーティング法

CGL 混合系; ディップコーティング法

2層分離系; リングコーティング法

CTL ディップコーティング法

(D) 特性評価

こうして得られた感光体試料の特性評価試験を以下のように行った。結果を表1, 表2に掲げた。

【0109】(感度試験) 静電帯電試験装置EPA-8100(川口電機(株)製)を用いて、感光体表面電位が初期電位から半減するのに必要な露光量 $E_{1/2}$ (lux·sec)を測定した。

【0110】(繰返し特性試験) 上記静電帯電試験装置EPA-8100を用いて、帯電→露光→除電を100回繰返した時の1回目と100回目の帯電電位の変化量 $\Delta V_H \rightarrow 100$ (V)を測定した。( $|\Delta V_H|$ として求めた。)

【長波光感度測定】 前述のEPA-8100を用いる測定計において光源タングステンランプを使用し、モノクロメーターを通し特に問題とする780nm±1nmの波長の光に対する $E_{1/2}$ (Vcm<sup>2</sup>/erg)を測定した。これは値の大きい方が感度がよい。

【0111】

【発明の効果】 表1, 表2の結果から明らかなように、本発明の実施例は白色光、レーザ光に対する感度、繰返し特性等すべての点で比較例より優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の感光体態様例の断面図

【図2】 本発明の感光体態様例の断面図

【図3】 合成例1で得られたTiOPc-VOPcのX線回折スペクトル図

【図4】 合成例2で得られたTiOPc-VOPcのX線回折スペクトル図

【図5】 合成例3で得られたTiOPc-VOPcのX線回折スペクトル図

【図6】 合成例4で得られたTiOPc-VOPcのX線回折スペクトル図

【図7】 比較例(1)で得られたTiOPc-VOPcのX線回折スペクトル図

【図8】 比較例(2)で得られたTiOPc-VOPcのX線回折スペクトル図

【符号の説明】

1 支持体

2 キャリア発生層(CGL)

3 キャリア輸送層(CTL)

4 TiOPc-VOPc混晶及びアゾ化合物を含むCGL

5 TiOPc-VOPc混晶又はアゾ化合物とCTMを含むキャリア発生・輸送複合層(CGTL)

7 CGMとCTMからなるCGTL

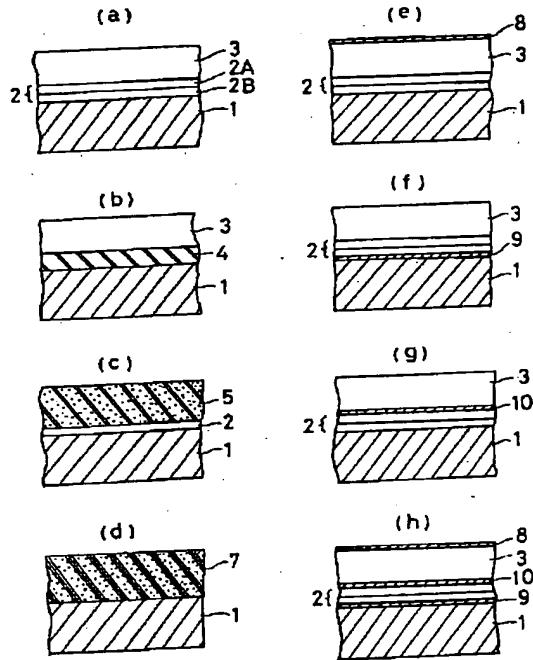
8 保護層

9 バリア層

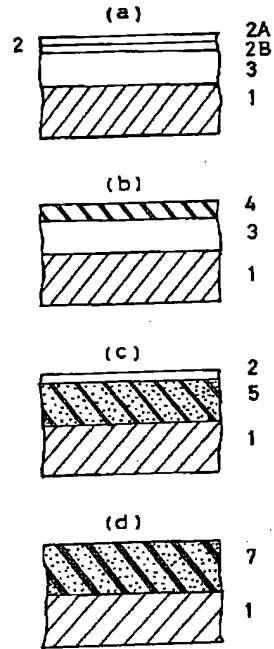
10 中間層



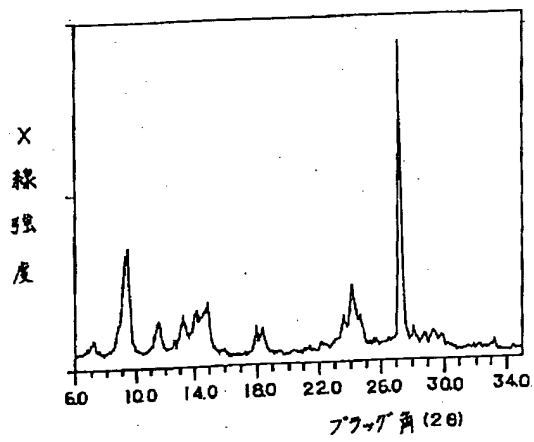
【図1】



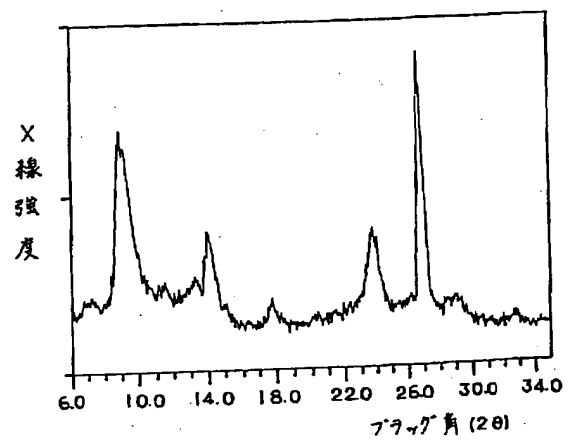
【図2】



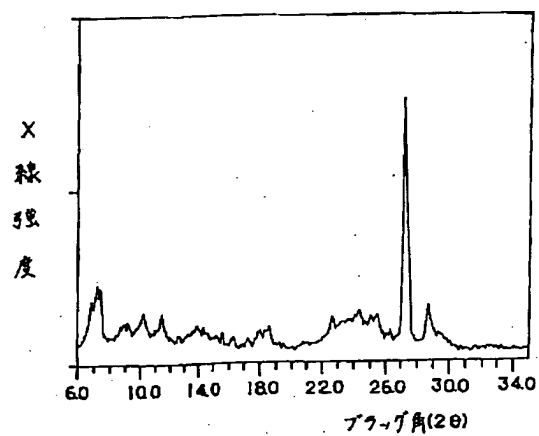
【図3】



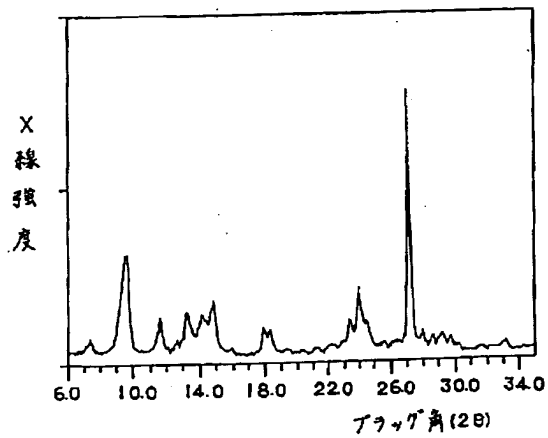
【図4】



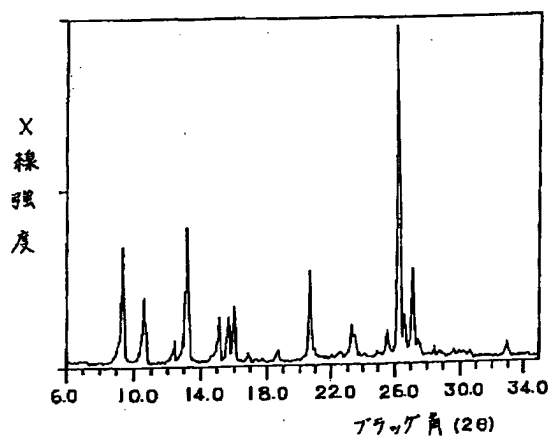
【図5】



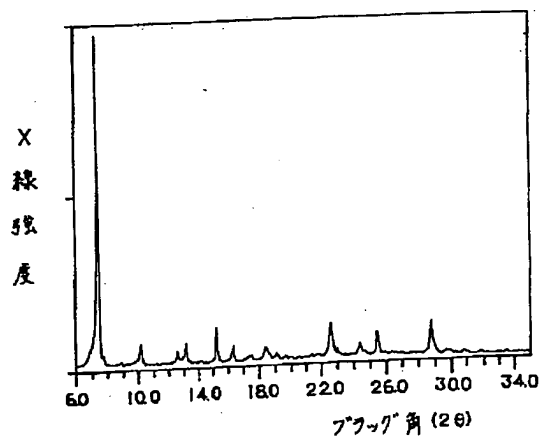
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 渡邊 一雅  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**